

En la elaboración de este capítulo han participado:

Raquel Vaquer-Sunyer, Natalia Barrientos, Sergio Martino, Sebastià Albertí, Gabriel Martorell, Josep Pablo, Joan Cifre, José Francisco González, Maribel Cabra, Joan Miquel Cardona, Trinidad García, Esperança Tous y Marc Vidal.

Concentración de contaminantes en sedimentos

Los sedimentos acumulan una gran cantidad de contaminantes que son perjudiciales para el medio ambiente y tóxicos para los organismos marinos y para la salud humana. Algunos de estos contaminantes son los **metales pesados**, los **compuestos bifenilos policlorados** (PCB), los **hidrocarburos policíclicos aromáticos** (PAH), los **compuestos orgánicos volátiles** (VOC) y los **pesticidas organoclorados**. Muchos de estos compuestos están incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. La legislación europea establece la necesidad de controlar y eliminar los vertidos de estas sustancias al medio acuático para evitar su contaminación y la posible afectación del medio ambiente y los organismos marinos.

Los resultados que presentamos aquí pertenecen al estudio elaborado por técnicos de los Servicios Científicotécnicos de la Universitat de les Illes Balears para la Direcció General de Recursos Hídrics, titulado «Informe corresponent als contaminants prioritaris a mostres de sediments marins (BMQ1601-11)». Este estudio se realizó entre los meses de enero y octubre del año 2009 y se tomaron muestras de sedimentos marinos de un total de 44 lugares diferentes de las Islas: 27 en Mallorca, 2 en Cabrera, 7 en Ibiza, 3 en Formentera y 5 en Menorca.¹

NORMATIVA

Decisión núm. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Decisión de la Comisión Europea, de 1 de septiembre de 2010, sobre los criterios y las normas metodológicas aplicables al buen estado medioambiental de las aguas marinas (2010/477/UE).

Directiva 2008/56/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de junio de 2008, por la que se

establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino (Directiva marco sobre la estrategia marina).

Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las directivas 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CEE.

61. Concentración de metales pesados en sedimentos

Los metales pesados generalmente se definen como metales con densidades, pesos atómicos o números atómicos relativamente altos.²

Las actividades humanas han incrementado la cantidad y la distribución de metales pesados en la atmósfera, suelos, ríos, lagos y mares de todo el mundo. Esta contaminación generalizada y a la vez difusa ha causado preocupación sobre sus posibles efectos en plantas, animales y seres humanos. Una gran proporción de estos metales pesados se acumula en los sedimentos.³

¿QUÉ ES?

Los sedimentos acumulan una gran cantidad de contaminantes que son perjudiciales para el medio ambiente y tóxicos para los organismos marinos y para la salud humana.

Mostramos resultados de concentraciones de diversos contaminantes en sedimentos:

- (61) metales pesados,
- (62) compuestos bifenilos policlorados (PCB),
- (63) hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH),
- (64) compuestos orgánicos volátiles (VOC) y
- (65) pesticidas organoclorados.

METODOLOGÍA

Los resultados pertenecen al estudio llevado a cabo en el año 2009 por técnicos de los Servicios Científicotécnicos de la Universitat de les Illes Balears para la Direcció General de Recursos Hídrics, titulado «Informe corresponent als contaminants prioritaris a mostres de sediments marins (BMQ1601-11)». Se tomaron muestras de un total de 44 lugares diferentes de las islas: 27 en Mallorca, 2 en Cabrera, 7 en Ibiza, 3 en Formentera y 5 en Menorca.

En el caso de tres metales incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, también se muestran resultados de un estudio elaborado en el año 2005: «Implementació de la Directiva marc de l'aigua a les Illes Balears: avaluació de la qualitat ambiental de les masses d'aigua costaneres utilitzant les macroalgues i els invertebrats bentònics com a bioindicadors (maig 2005-març 2007)».

No se dispone de valores de líneas de base de concentraciones de estos contaminantes en las Baleares que puedan servir para determinar si la concentración que presentan es natural o debida a contaminación, y por ello hay que emplear valores de corte basados en las concentraciones medidas (en este caso, la suma de la media más la desviación estándar).

¿POR QUÉ?

La actividad humana ha incrementado la cantidad y la distribución de contaminantes en la atmósfera, la tierra, ríos, lagos y mares. Una gran proporción de estas sustancias se acumula en los sedimentos. Estos contaminantes pueden ser bioacumulados por organismos marinos y entrar así en la cadena trófica, de manera que los predadores reciben dosis más elevadas, que pueden llegar a tener efectos nocivos para los seres humanos.

Muchos de estos compuestos están incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. La legislación europea establece la necesidad de controlar y eliminar los vertidos de estas sustancias al medio acuático para evitar la contaminación y la posible afectación del medio ambiente y los organismos marinos.

LOCALIZACIÓN



RESULTADOS

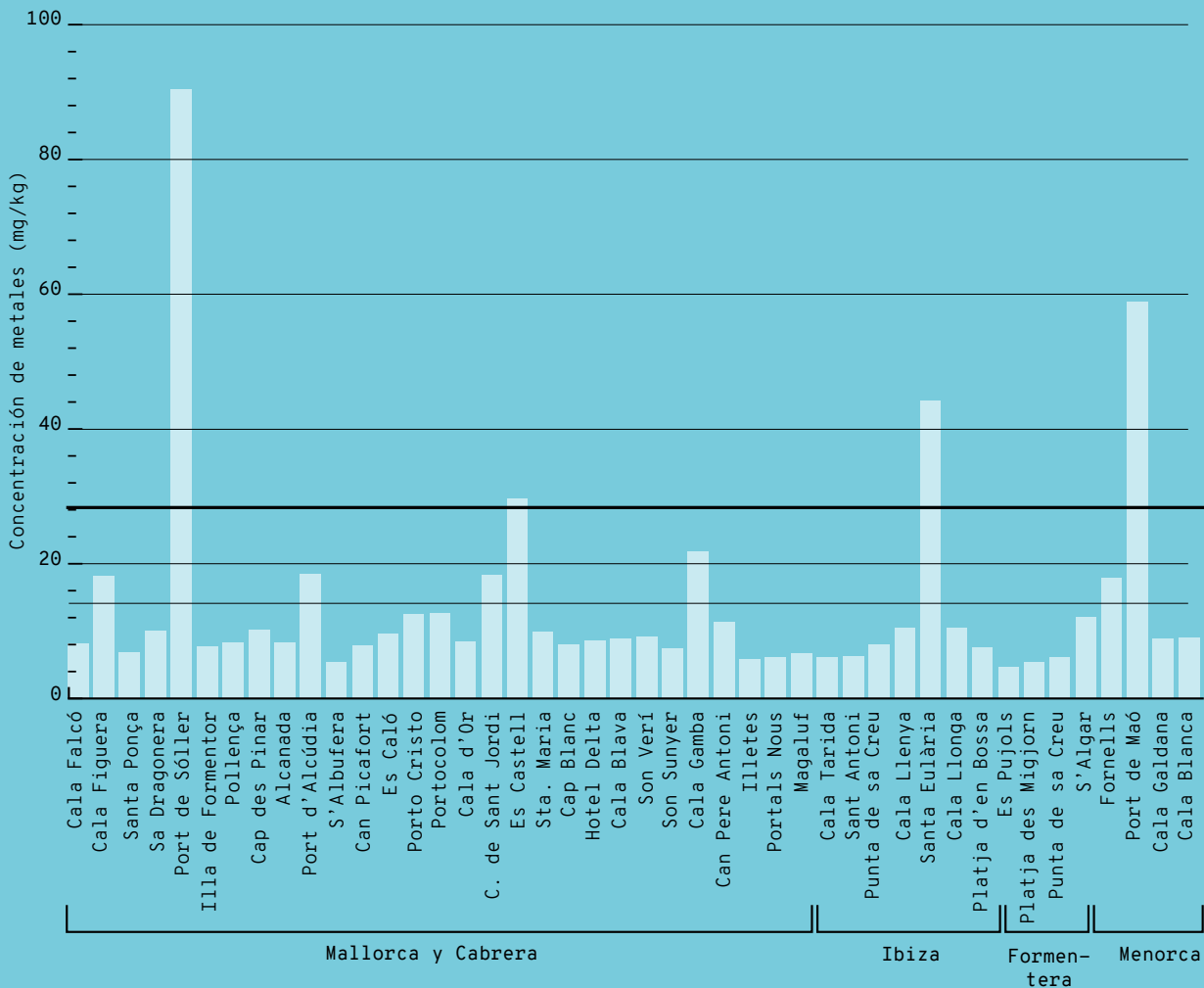
Las zonas contaminadas por metales pesados en sedimentos según el estudio elaborado en el año 2009 son el puerto de Sóller (Mallorca) y el puerto de Maó (Menorca). Si además se consideran los resultados del estudio realizado en el año 2005, la bahía de Fornells (Menorca) y Ses Roquetes (Ibiza) también deben incluirse en la lista de zonas altamente contaminadas por metales pesados.

Se detectó contaminación por PCB en dos lugares de estudio: Sant Antoni (Ibiza) y S'Algar (Menorca).

Hay tres lugares donde se ha detectado contaminación por hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH): Cala Figuera, Cala Gamba y el puerto de Maó. Se detectó contaminación por compuestos orgánicos volátiles (VOC) en dos lugares: Cala Figuera y el puerto de Alcúdia.

Se detectó contaminación por pesticidas organoclorados en Sant Antoni (Ibiza), Cala Blanca (Menorca), Cala Gamba (Mallorca) y S'Algar (Menorca) cuando se considera la suma de todos los pesticidas organoclorados medidos en el estudio, y en Cala Blanca cuando solo se consideran los compuestos incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

Los datos que se tienen sobre contaminantes en sedimentos en las Islas Baleares provienen de un único estudio del año 2009 y, en el caso de algunos metales, de un estudio adicional del año 2005, y pueden haber variado con el paso del tiempo. Sería recomendable actualizar estos datos con estudios nuevos para evaluar la evolución de las concentraciones de contaminantes en sedimentos.



Suma de las concentraciones de los metales incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (cadmio, plomo, mercurio y níquel) en mg de metal por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió en el año 2009. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Albertí y colaboradores.

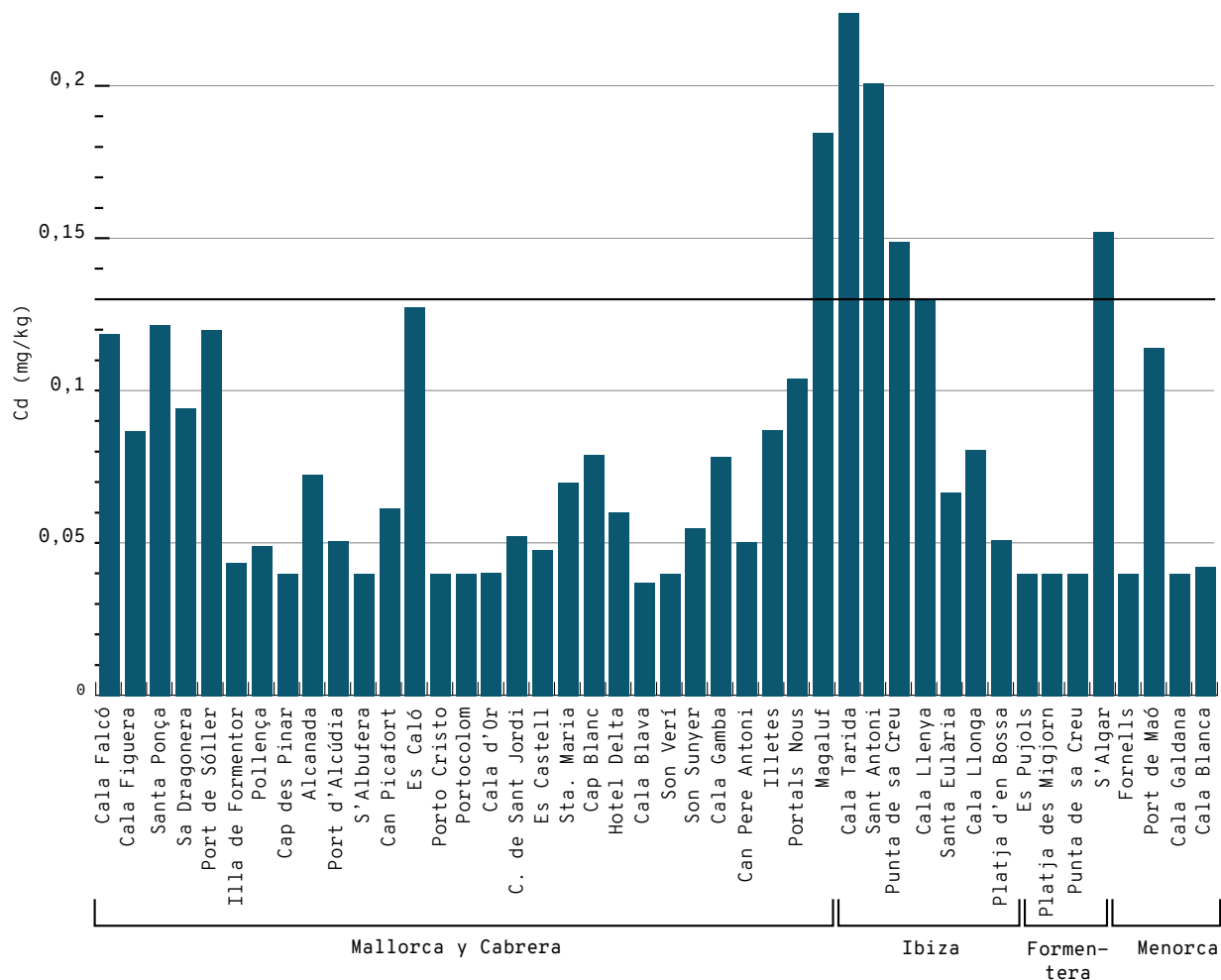


Figura 1. Concentración de cadmio (Cd) en mg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió en el año 2009. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

El origen de los metales en los ambientes marinos es tanto natural como antropogénico. No son degradados por bacterias y, por tanto, se acumulan permanentemente en el mar y en los sedimentos.⁴

⁵ Los metales intervienen en diversos mecanismos biogeoquímicos (en rutas metabólicas y procesos geológicos), tienen una alta movilidad y se puede bioacumular en los organismos marinos y amplificarse en la cadena trófica —así, los predadores recibirían dosis más elevadas de estas sustancias conservativas—,⁵ algo que puede tener efectos nocivos para la salud humana (como en el caso del mercurio).⁴

Diversos estudios han demostrado que la exposición a metales pesados (tóxicos) causa problemas de salud a largo plazo en las poblaciones humanas. Estos metales son tóxicos sistémicos conocidos por inducir efectos adversos para la salud en humanos, entre los cuales figuran enfermedades cardiovasculares, anomalías en el desarrollo, trastornos neurológicos, diabetes, pérdida auditiva, trastornos hematológicos e inmunológicos y diversos tipos de cáncer. Aunque se conocen los efectos agudos y crónicos que causan algunos metales, se dispone de muy poca información del impacto sobre la salud de las mezclas de elementos tóxicos y sus efectos sinérgicos.⁶

METODOLOGÍA

La mayoría de los resultados presentados aquí provienen del estudio de Albertí y colaboradores,¹ que emplearon la metodología siguiente:

Se midieron los siguientes metales en sedimentos: aluminio (Al), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb), vanadio (V) y mercurio (Hg) utilizando las técnicas que se describen a continuación.

Para el análisis de aluminio (Al), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), níquel (Ni) y zinc (Zn), las muestras se trataron según la norma UNE 77303, secándolas a 60 °C durante 48 horas. Se tamizó y molió la sección inferior a 2 mm. La submuestra se digirió según la norma EPA 3051 y se analizó siguiendo la norma UNE-EN ISO 11885:1998: espectrometría de emisión atómica mediante un plasma de radiofrecuencia acoplado inductivamente (ICP-OES). El método que se utilizó es el de la determinación de elementos disueltos.¹

Para el análisis de arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb) y vanadio (V), las muestras se trataron según la norma UNE 77303, secándolas a 60 °C durante 48

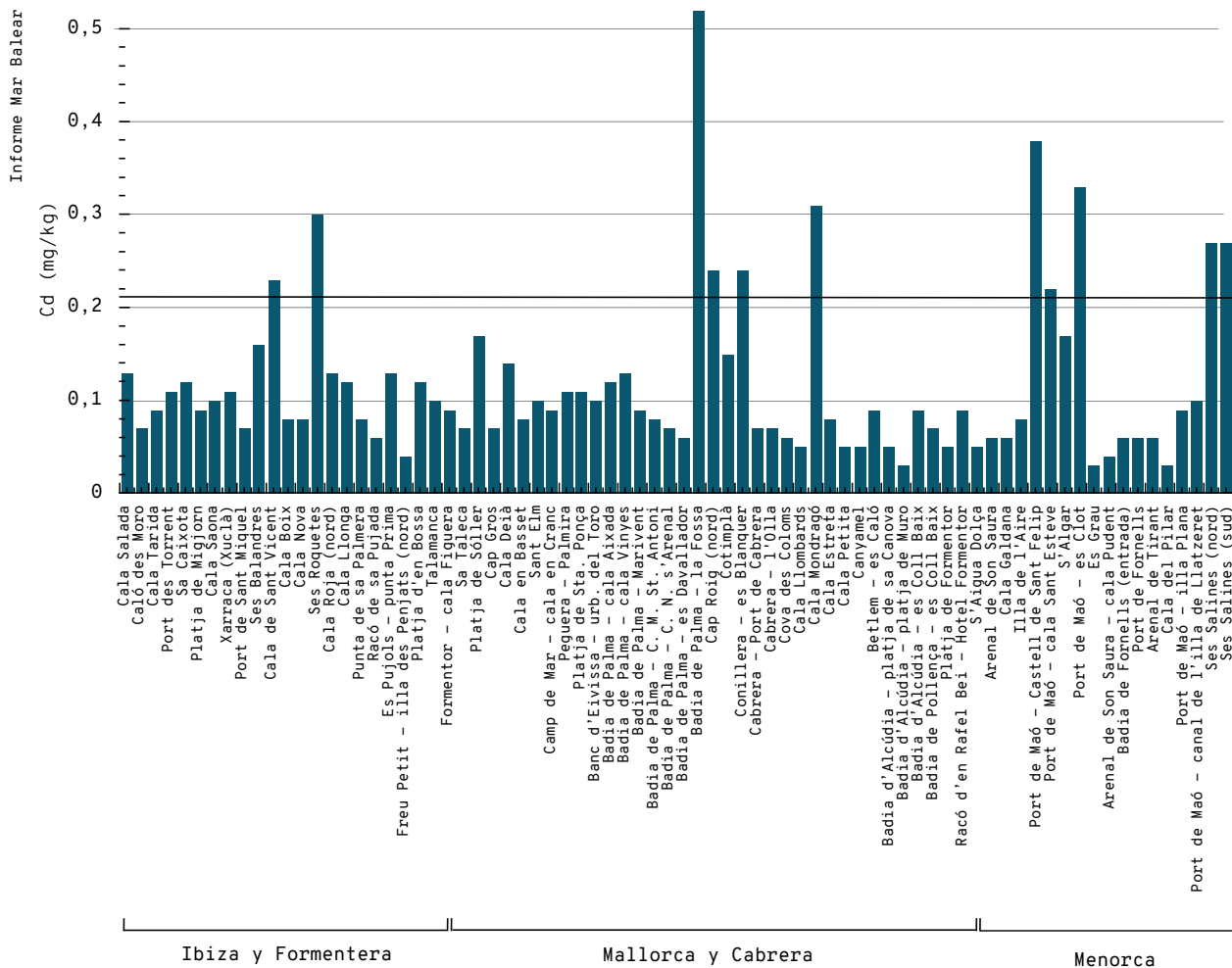


Figura 2. Concentración de cadmio (Cd) en mg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió en el año 2005. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Ballesteros y colaboradores.⁷

horas. Se tamizó y molió la sección inferior a 2 mm. La submuestra se digirió según la norma EPA 3051 y se analizó siguiendo la norma UNE-EN ISO 17294-1,2; espectrometría de emisión atómica mediante un plasma de radiofrecuencia acoplado inductivamente (ICP-MS). El método que se utilizó es el de la determinación de elementos disueltos.¹

Para el análisis de mercurio (Hg), las muestras se trataron según la norma UNE 77303, secándolas a 60 °C durante 48 horas. Se tamizó y molió la sección inferior a 2 mm. La submuestra se digirió según la norma EPA 3051 y se analizó siguiendo la norma UNE-EN ISO 1483:1998; espectrometría de absorción atómica (técnica de vapor frío). El método que se utilizó es el de la determinación de elementos disueltos.¹

Adicionalmente, presentamos unos resultados provenientes del estudio elaborado entre los años 2005 y 2007 «Implementació de la Directiva marc de l'aigua a les Illes Balears: avaluació de la qualitat ambiental de les masses d'aigua costaneres utilitzant les macroalgues i els invertebrats bentònics com a bioindicadors (maig 2005-març 2007)», liderado por Enrique Ballesteros,⁷ en el que se analizaron las concentraciones de algunos metales pesados (zinc [Zn], cobre [Cu], plomo [Pb], vanadio [V], cadmio [Cd], mercurio [Hg] y aluminio [Al]) en sedimentos de 76 localizaciones repartidas por las Islas Balea-

res (36 entre Mallorca y Cabrera, 18 en Menorca, 19 en Ibiza y 3 en Formentera).

En este estudio se siguió la metodología siguiente para el análisis de metales: las muestras se descongelaron y liofilizaron. Para cada muestra se pesaron cantidades de 0,1 g aproximadamente de sedimento liofilizado y triturado, y se digirieron en recipientes de teflón en una solución de ácido nítrico concentrado y de peróxido de hidrógeno (reactivos Suprapur Merck®) en la estufa a 90 °C durante 24 horas. Este proceso también se llevó a cabo en un total de 42 blancos. La solución de sedimentos digerida se diluyó con agua Mili-Q y se guardó en la nevera en tubos de polietileno. La concentración de metales en la solución se determinó mediante un espectrofotómetro de inducción de plasma acoplado (ICP-MS) en los Servicios Científicotécnicos de la Universitat de Barcelona. Los valores se expresan en miligramos de metal por kilogramo de sedimento (mg/kg).

No hay límites establecidos para las concentraciones máximas recomendables de estos metales en sedimentos ni una línea de base de condiciones prístinas con la que poder comparar estas concentraciones. A fin de establecer un valor de corte para poder identificar las zonas que presenten más contaminación se ha seleccionado la suma de la media y de la desviación estándar de todos los puntos de muestreo para el parámetro estudiado.¹

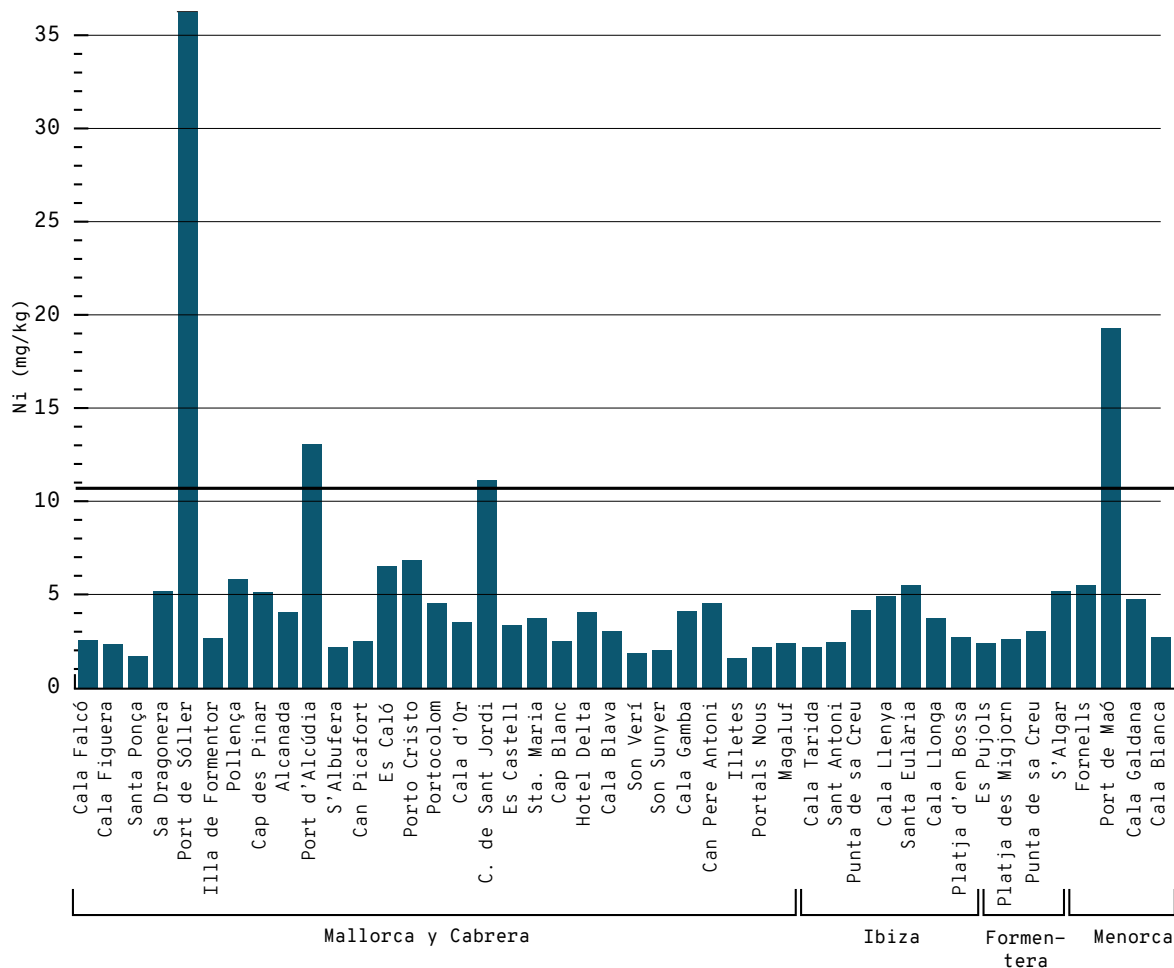


Figura 3. Concentraci3n de níquel (Ni) en mg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midi3 en el a3o 2009. La l3nea negra representa la media m1s la desviaci3n est1ndar de todas las medidas. FUENTE: Albert3 y colaboradores.¹

RESULTADOS

Nos centraremos principalmente en las concentraciones de metales pesados que est1n incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el 1mbito de la pol3tica de aguas: cadmio (Cd), níquel (Ni), plomo (Pb) y mercurio (Hg) (figuras 1-5).

Cadmio (Cd)

El cadmio es un metal extremadamente t3xico clasificado como cancer3geno para los humanos seg3n la Agencia Internacional de Investigaci3n sobre el C1ncer. Se usa en procesos de galvanizaci3n, en pinturas industriales y en pilas de níquel y cadmio.

En el caso del cadmio, el valor de corte que resulta de sumar la media y la desviaci3n est1ndar de todas las medidas del estudio realizado en el a3o 2009 es de 0,13 mg/kg (Figura 1). Las zonas que han presentado m1s contaminaci3n, por encima de este valor de corte, han sido Magaluf, en Mallorca; Cala Tarida, Sant Antoni y la Punta de sa Creu, en Ibiza, y S'Algar, en Menorca. Hay dos estaciones m1s donde los valores rozan este valor de corte: Es Cal6, en Mallorca, y Cala Llenya, en Ibiza (Figura 1).

Seg3n este estudio, la isla de Ibiza es la que presenta m1s zonas con contaminaci3n por cadmio en comparaci3n con el resto de isla.

En el caso de los an1lisis realizados en sedimentos muestreados en el a3o 2005, el valor de corte fue de 0,21 mg/kg, m1s alto que el valor de corte estimado para el a3o 2009 (Figura 2). Cuando se hizo este estudio, 11 de los 76 puntos de muestreo presentaron valores por encima de este valor de corte: dos situados dentro de la bah3a de Fornells y 3 dentro del puerto de Ma6, en Menorca; dos puntos en Ibiza: Cala de Sant Vicenç y Ses Roquetes; y 4 puntos en Mallorca: un punto en la bah3a de Palma, Cala Mondrag6, el Cap Roig y Sa Conillera (Figura 2).

Este estudio muestra resultados diferentes de los del estudio del a3o 2009, seguramente a causa de las diferencias entre los puntos de muestreo. En el a3o 2005, la isla que present3 m1s localizaciones contaminadas por cadmio fue Menorca, ya que hay diversos puntos de muestreo dentro de la bah3a de Fornells y dentro del puerto de Ma6, que son los lugares que presentan concentraciones mayores de este metal.

N3quel (Ni)

El níquel se encuentra de manera natural en suelos y aguas superficiales, pero ciertas actividades como la industrializaci3n, las aguas residuales o el uso de fertilizantes artificiales o pesticidas aumentan su concentraci3n en el medio ambiente.⁸

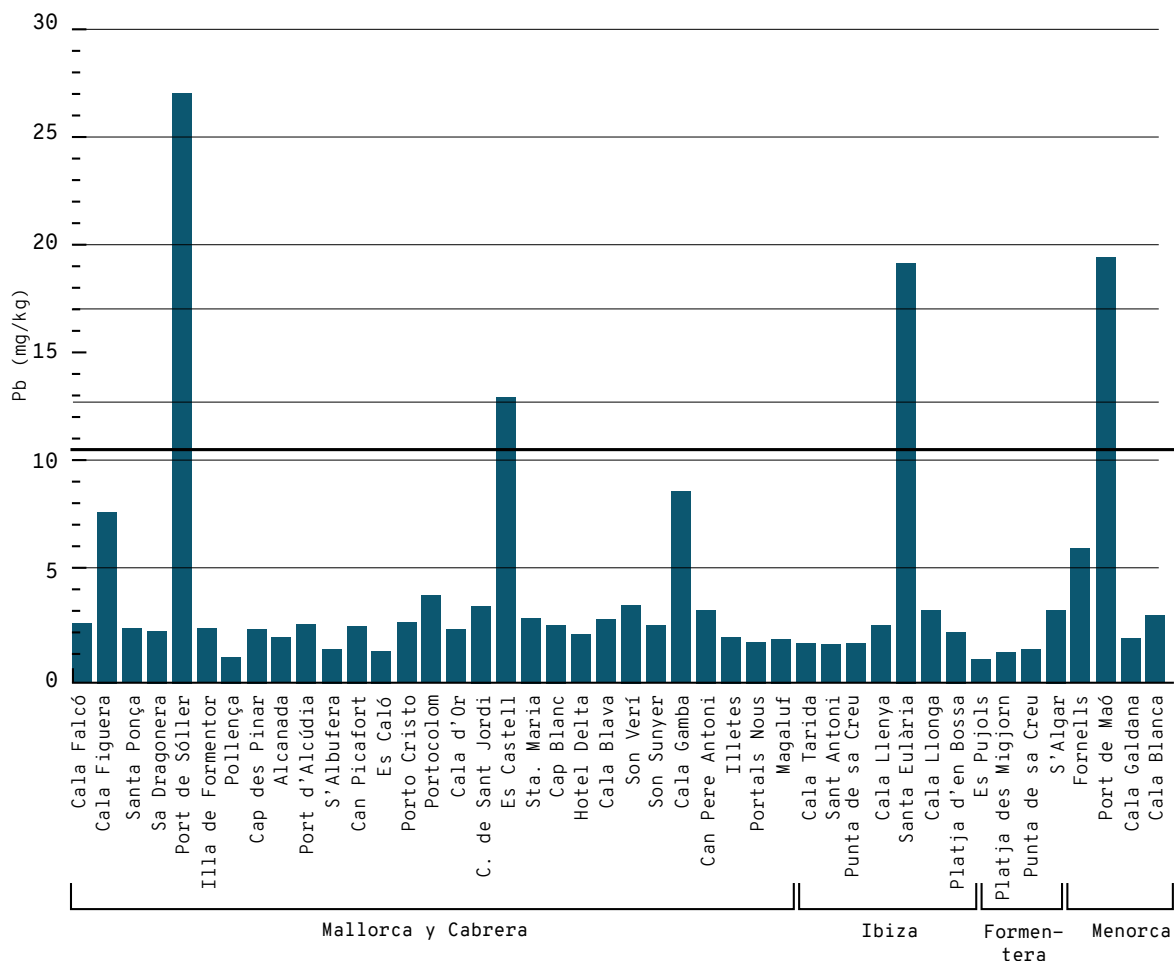


Figura 4. Concentración de plomo (Pb) en mg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió en el año 2009. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

El valor de corte resultante de la suma de la media de las concentraciones de níquel en los lugares de estudio más la desviación estándar fue de 10,91 mg/kg (Figura 3). Las zonas del estudio con concentraciones mayores de níquel —por encima de este valor de corte— fueron los puertos de Sóller y de Alcúdia y la Colònia de Sant Jordi, en Mallorca, y el puerto de Maó, en Menorca (Figura 3).

Plomo (Pb)

El plomo es un metal gris azulado que se presenta de forma natural en la corteza terrestre. Aunque se produce de forma natural en el medio, algunas actividades antropogénicas como la quema de combustibles fósiles, la minería y los procesos industriales contribuyen a liberar concentraciones elevadas de este metal. El plomo presenta diversas aplicaciones industriales, agrícolas y domésticas. Actualmente se utiliza en la producción de baterías de plomo-ácido, municiones, productos metálicos (soldadura y cañerías) y dispositivos para blindar los rayos X.⁶ En los últimos años, el uso industrial del plomo se ha reducido significativamente de las pinturas y los productos cerámicos, los calafateados y la soldadura de cañerías.⁶

Para las personas, la exposición al plomo se produce principalmente mediante la inhalación de partículas de polvo o aerosoles contaminados con plomo o la ingestión de alimentos, agua o pinturas

contaminados con plomo.⁹ En el cuerpo humano, el porcentaje más elevado de plomo se acumula en los riñones, seguidamente en el hígado y en otros tejidos blandos como el corazón y el cerebro, pero el plomo que se acumula en el esqueleto representa la fracción corporal mayor. El sistema nervioso es el objetivo más vulnerable a la intoxicación por plomo. Dolor de cabeza, falta de atención, irritabilidad, pérdida de memoria y somnolencia son los primeros síntomas de los efectos de exposición del sistema nervioso central al plomo. La exposición aguda al plomo induce daños cerebrales, daños renales y enfermedades gastrointestinales, mientras que la exposición crónica puede causar efectos adversos sobre la sangre, el sistema nervioso central, la presión arterial, los riñones y el metabolismo de la vitamina D.⁶ Desde finales de los años setenta del siglo XX, la exposición al plomo ha disminuido significativamente como resultado de múltiples esfuerzos, entre los que figura la eliminación de este metal de la gasolina, pinturas, latas de comida y bebida y cañerías.^{6,9}

En los lugares de estudio analizados en el año 2009, el valor de corte calculado fue de 19,45 mg/kg. Este valor se superó en el puerto de Sóller, en Mallorca; en Es Castell, en Cabrera; en Santa Eulària, en Ibiza, y en el Port de Maó, en Menorca. Hubo otros puntos que presentaron altas concentraciones, pero sin superar el nivel de corte: Cala Gamba y Cala Figuera, ambas en la isla de Mallorca (Figura 4).

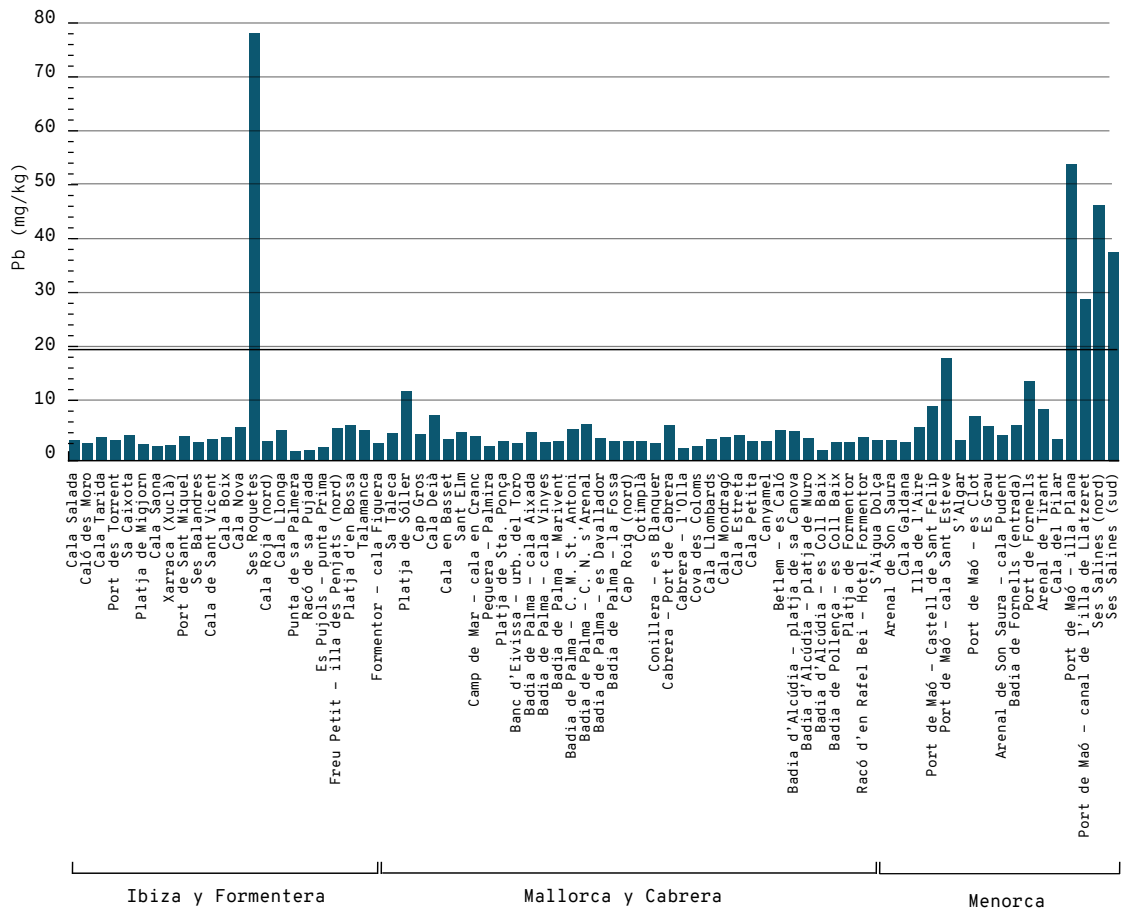


Figura 5. Concentración de plomo (Pb) en mg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió en el año 2005. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Ballasteros y colaboradores.⁷

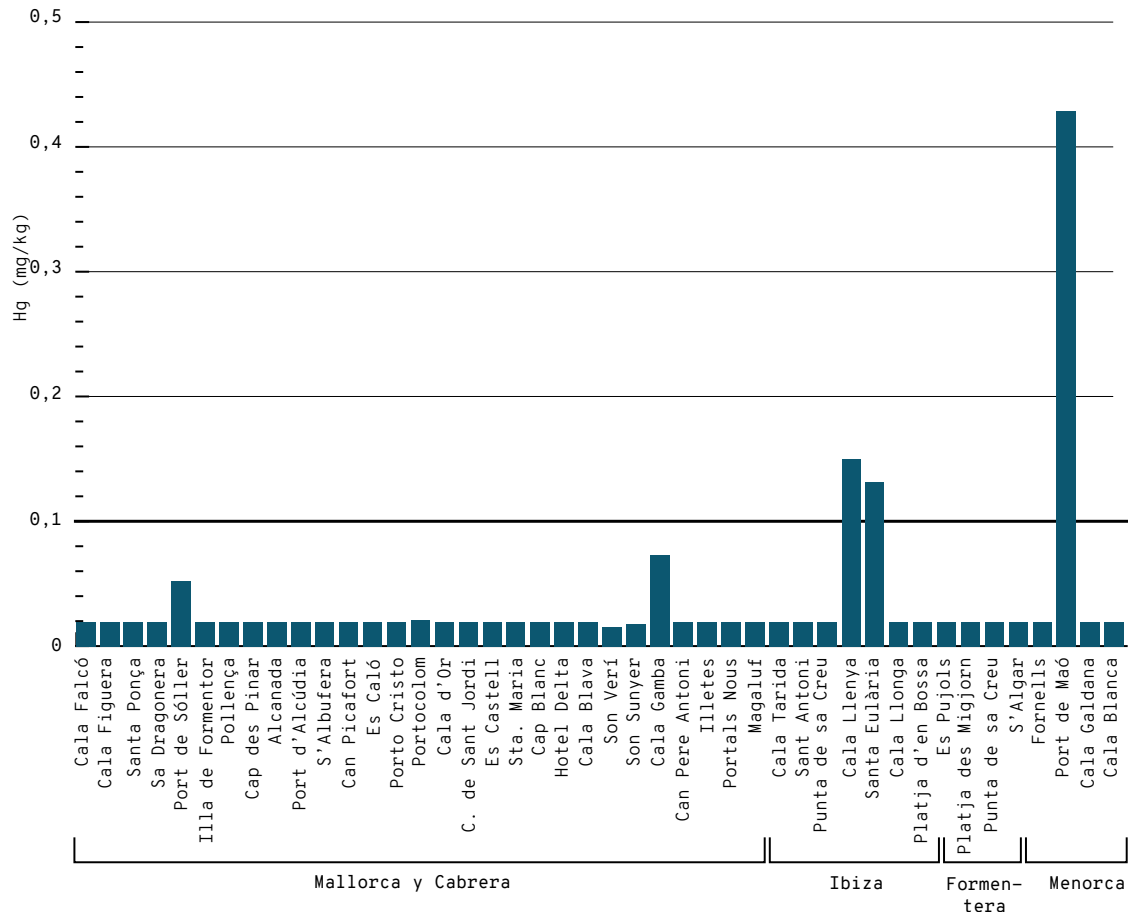


Figura 6. Concentración de mercurio (Hg) en mg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió en el año 2009. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

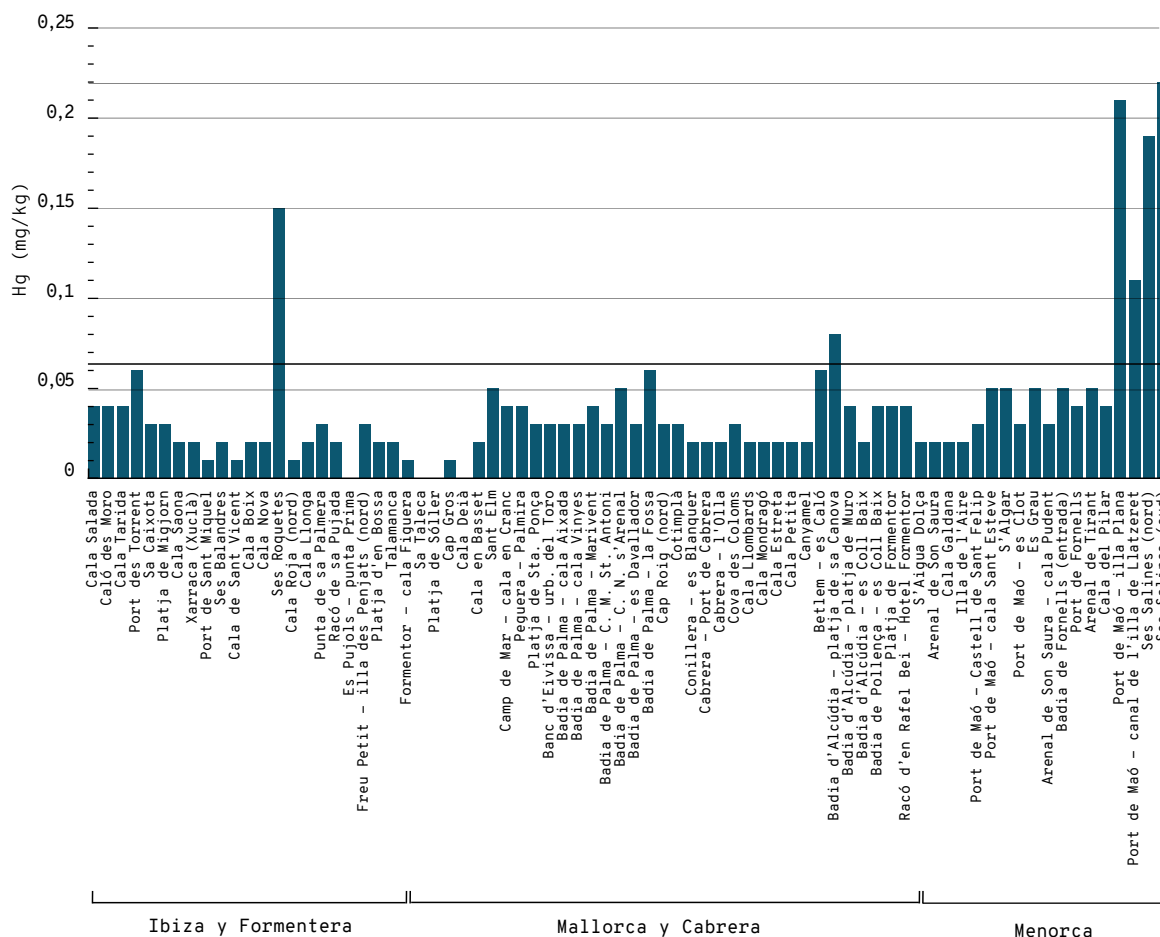


Figura 7. Concentración de mercurio (Hg) en mg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió en el año 2005. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Ballesteros y colaboradores.⁷

El estudio elaborado en el año 2005 presentó un valor de corte para el plomo de 19,71 mg/kg, muy parecido al de 19,45 mg/kg resultante del estudio del año 2009 (Figura 5). Cinco puntos de muestreo superaron este valor de corte: 4 en Menorca y 1 en Ibiza. Los puntos de Menorca con una concentración mayor por plomo se encontraron en la bahía de Fornells (2) y en el puerto de Maó (2). La mayor contaminación por plomo se detectó en Ibiza, en Ses Roquetes, con una concentración de 77,01 mg/kg.

Mercurio (Hg)

El mercurio es un metal tóxico y peligroso que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre. Las principales fuentes de mercurio en el medio ambiente son procesos naturales como la erosión y las erupciones volcánicas, y algunas actividades antropogénicas como la fundición, la producción y el uso industrial de metales.¹⁰

El mercurio es muy pernicioso para la salud humana. El consumo de este metal a través de alimentos ha provocado brotes catastróficos de enfermedades.¹⁰ Tiene una neurotoxicidad elevada, con efectos particularmente devastadores en los sistemas nerviosos centrales y periféricos de los niños.¹⁰

La suma de la media de las concentraciones de mercurio en todos los lugares medidos más su desviación

estándar del estudio realizado en 2009 ha dado como resultado un valor de corte de 0,10 mg de Hg por kg de sedimento (Figura 6). Este valor se superó en el puerto de Maó, en Menorca, y en Cala Llenya y en Santa Eulària, en Ibiza. Los valores de mercurio han sido particularmente altos en el puerto de Maó, con unas concentraciones de 0,43 mg/kg (Figura 6).

El estudio realizado en el año 2005 presentó un valor de corte para el mercurio de 0,08 mg/kg, muy similar aunque inferior al de 0,10 mg/kg resultante del estudio del año 2009 (figuras 6 y 7). En el año 2005 se midió la mayor concentración de mercurio dentro de la bahía de Fornells, en la estación de Ses Salines sur, donde se detectaron 0,22 mg/kg de mercurio, un valor muy inferior al medido dentro del puerto de Maó en el año 2009, de 0,43 mg/kg. En el estudio del año 2005 también se detectaron 5 puntos de muestreo con valores superiores al valor de corte: 2 dentro de la bahía de Fornells, 2 dentro del puerto de Maó y uno en Ses Roquetes (Ibiza) (Figura 7).

SUMA DE LAS CONCENTRACIONES DE CADMIO, NÍQUEL, PLOMO Y MERCURIO

El estudio realizado en el año 2005 por Ballesteros y colaboradores⁷ no analizó las concentraciones de níquel, por lo que no puede incluirse en este apartado.

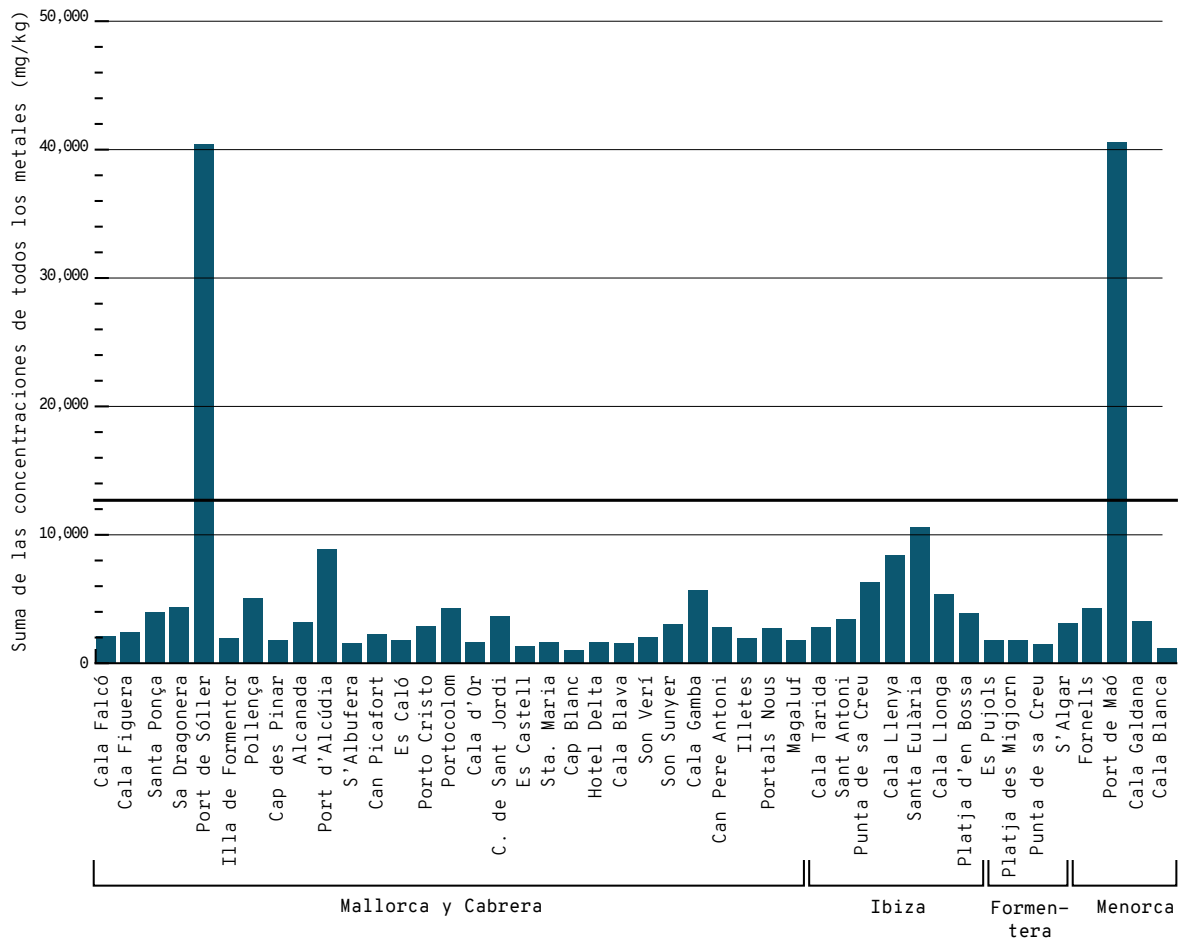


Figura 8. Suma de las concentraciones de todos los metales medidos (aluminio, cobre, cromo, hierro, níquel, zinc, arsénico, cadmio, plomo, vanadio y mercurio) en mg de metal por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

La suma de las concentraciones de los metales pesados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (Cd, Ni, Pb y Hg) ha tenido un valor de corte de 29,53 mg/kg (figura de la ficha). Los lugares de estudio que han superado este valor han sido el puerto de Sóller (Mallorca), el puerto de Maó (Menorca), Santa Eulària (Ibiza) y Es Castell (Cabrera) (figura de la ficha).

Los lugares donde la suma de las concentraciones de estos metales pesados tóxicos está por encima del valor de corte son puertos y/o bahías cerradas. En estos lugares, la contaminación por metales se ha ido acumulando a lo largo del tiempo, y se han convertido así en los enclaves con más contaminación de las Baleares de los estudiados.

El puerto de Sóller muestra el valor más elevado de la suma de concentraciones de metales pesados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, con un valor de 90,62 mg/kg: 61,09 mg/kg por encima del valor de corte. Este hecho muestra que es la zona más contaminada por estos metales pesados. También está por encima de los valores de corte de concentraciones de níquel y plomo.

En el puerto de Maó, la suma de las concentraciones de metales pesados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política

de aguas ha sido de 58,98 mg/kg. Este lugar ha superado los valores de corte para níquel, plomo y mercurio. El puerto de Maó es una zona contaminada por metales pesados tóxicos.

SUMA DE LAS CONCENTRACIONES DE TODOS LOS METALES MEDIDOS: ALUMINIO, COBRE, CROMO, HIERRO, NÍQUEL, ZINC, ARSÉNICO, CADMIO, PLOMO, VANADIO Y MERCURIO

Nos referiremos solo a los resultados obtenidos en el año 2009 en el estudio de Albertí y colaboradores,¹ ya que en el estudio del año 2005 no se midieron tantos metales pesados como en el primero, lo cual no nos permite comparar los resultados.

Si consideramos todos los metales de estudio (aluminio, cobre, cromo, hierro, níquel, zinc, arsénico, cadmio, plomo, vanadio y mercurio), el valor de corte, resultante de sumar la media y la desviación estándar de todas las medidas, ha sido de 13.087,6 mg/kg. Dos localizaciones han superado este valor de corte: el puerto de Sóller y el puerto de Maó. Estas dos localizaciones son las que presentan más contaminación por metales pesados de las Islas Baleares de todas las zonas incluidas en el estudio de Albertí y colaboradores. La posible causa de estas elevadas concentraciones de metales es el pasado industrial de estos puertos (Figura 8).

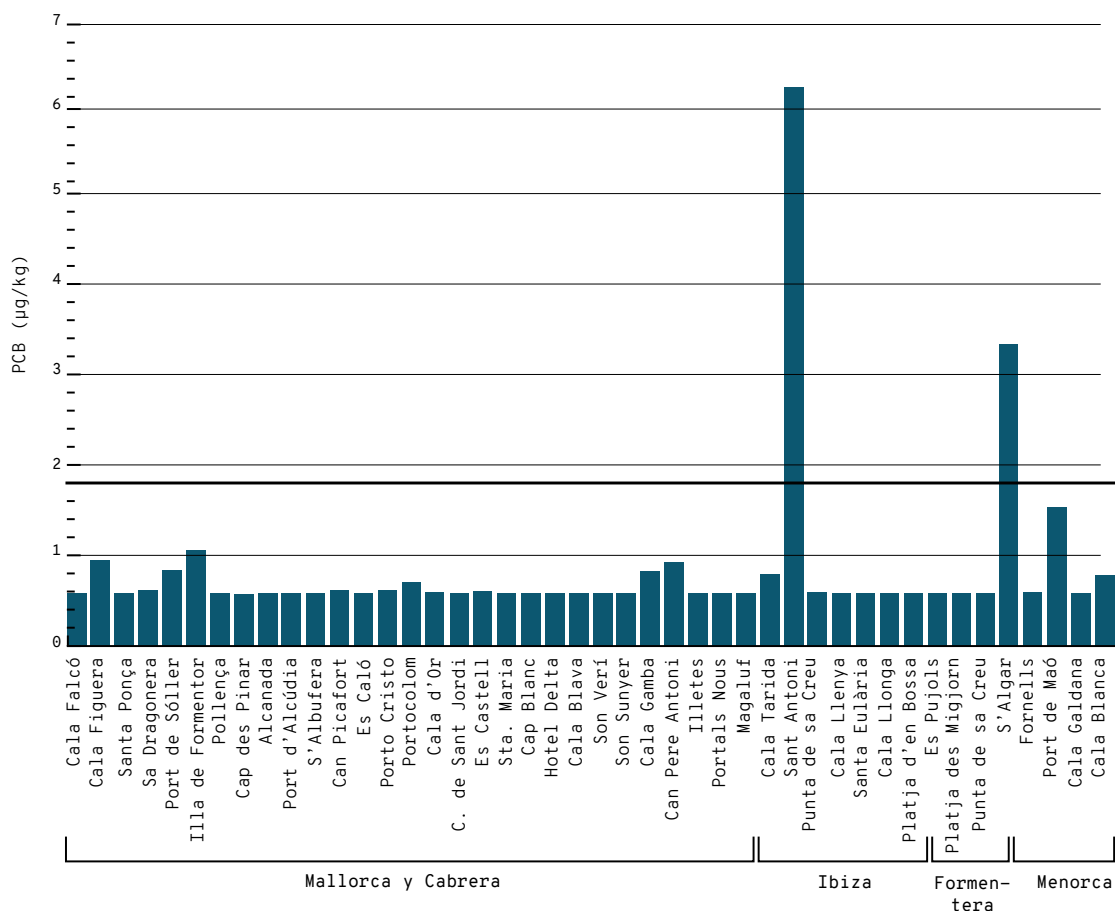


Figura 9. Suma de las concentraciones de todos los compuestos bifenilos policlorados (PCB) en µg por kg de sedimento para los diferentes lugares donde se midió. La línea negra representa la media más la desviación estándar de todas las medidas (valor de corte). FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

62. Concentración de bifenilos policlorados (PCB) en sedimentos

Los bifenilos policlorados (PCB en sus siglas en inglés) son compuestos aromáticos organoclorados sintéticos (es decir, compuestos químicos de forma plana formados por cloro, carbono e hidrógeno sintetizados artificialmente) y constituyen una serie de 209 compuestos que se forman mediante la cloración del bifenilo. Su fórmula empírica es $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, donde n puede variar entre 1 y 10. Están muy relacionados con los pesticidas organoclorados.¹¹⁻¹³

Los PCB se consideran contaminantes orgánicos persistentes. Tienen una alta estabilidad química, por lo que persisten en el ambiente y se bioacumulan en los tejidos animales (sobre todo en la leche y derivados, el tejido adiposo, el cerebro y el hígado). Son tóxicos para los animales y los humanos. Prácticamente todas las personas están expuestas a la entrada de estos compuestos en su organismo a pesar de las restricciones legales en lo referente a su producción industrial, uso y almacenamiento que se han establecido (se prohibieron en los años setenta y ochenta). La compañía Monsanto produjo más del 50 % de todos los PCB producidos mundialmente entre los años 1930 y 1977.¹³

Los PCB se incluyeron en el año 2008 en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (Directiva 2008/105/CE).

METODOLOGÍA

Se midieron los siguientes bifenilos policlorados (PCB): PCB-18, PCB-28, PCB-31, PCB-44, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-149, PCB-153, PCB-180 y PCB-194. La metodología que se siguió fue: las muestras se liofilizaron durante 48 horas. Se realizó una extracción sólido-líquido mediante Soxhlet con una mezcla de acetona y hexano (1:1) durante 48 horas. Se purificó la muestra con Florisil® PR y cobre pirogénico. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) acoplada a un detector de tipo ECD. Posteriormente se confirmaron los compuestos por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS).

RESULTADOS

La suma de la media y la desviación estándar de las concentraciones de todos los PCB medidos en este estudio dio como resultado un valor de corte de 1,82 µg/kg. Hay dos localizaciones donde se superó este valor de corte: Sant Antoni, en Ibiza, con una concentración total de PCB de 6,30 µg/kg, y S'Algar, en Menorca, con una concentración de 3,41 µg/kg (Figura 9). Cabe destacar que, aunque no se supera el valor de corte, el punto correspondiente al puerto de Maó, en Menorca, presentó un valor próximo al mismo.

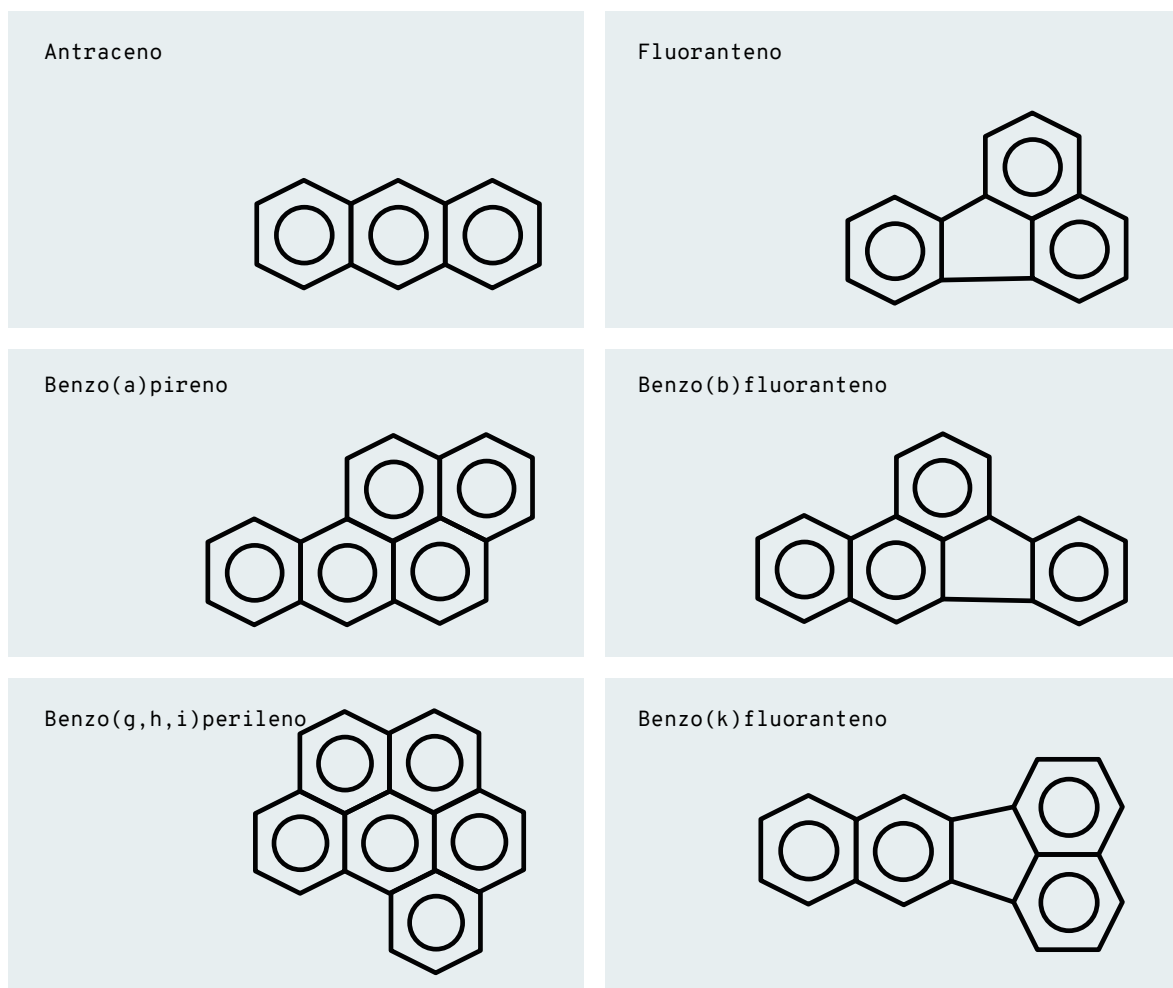


Figura 10. Estructura química de los seis hidrocarburos aromáticos policíclicos incluidos en la lista de sustancias prioritarias.

63. Concentración de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) en sedimentos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) son un grupo de más de cien compuestos orgánicos diferentes formados durante la quema incompleta de carbón, petróleo y gas, residuos orgánicos u otras sustancias orgánicas como el tabaco o la carne, y que tienen dos anillos de benceno o más. Pueden ser de origen natural o causados por actividades humanas.¹⁴ Los PAH suelen encontrarse como una mezcla de dos o más de estos compuestos.

Aunque los efectos sobre la salud humana de los PAH individuales no son exactamente los mismos, algunos se han identificado como tóxicos, mutágenos y cancerígenos.¹⁴

METODOLOGÍA

Se midieron los siguientes PAH en sedimentos: acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno utilizando las técnicas siguientes: las muestras se liofilizaron durante 48 horas. Se realizó una extracción sólido-líquido mediante Soxhlet con una mezcla de acetona y hexa-

no (1:1) durante 48 horas. Se purificó la muestra con Florisil® PR y cobre pirogénico. Se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplada a un fluorímetro y a un detector de tipo PDA.

Al igual que para el resto de contaminantes anteriormente tratados, no hay límites establecidos para las concentraciones máximas aconsejables de estos compuestos en sedimentos, ni una línea de base de condiciones prístinas con la que poder comparar estas concentraciones. Con el fin de establecer un valor de corte para poder identificar las zonas que presentan más contaminación, se ha seleccionado la suma de la media y de la desviación estándar de todos los puntos de muestreo para el parámetro estudiado.¹

RESULTADOS

Hay seis hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas: antraceno, fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno y benzo(k)fluoranteno (Figura 10), todos ellos analizados en este estudio. Los PAH en general también se incluyen en esta lista.

La suma de las concentraciones de los PAH incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas muestra tres estaciones con

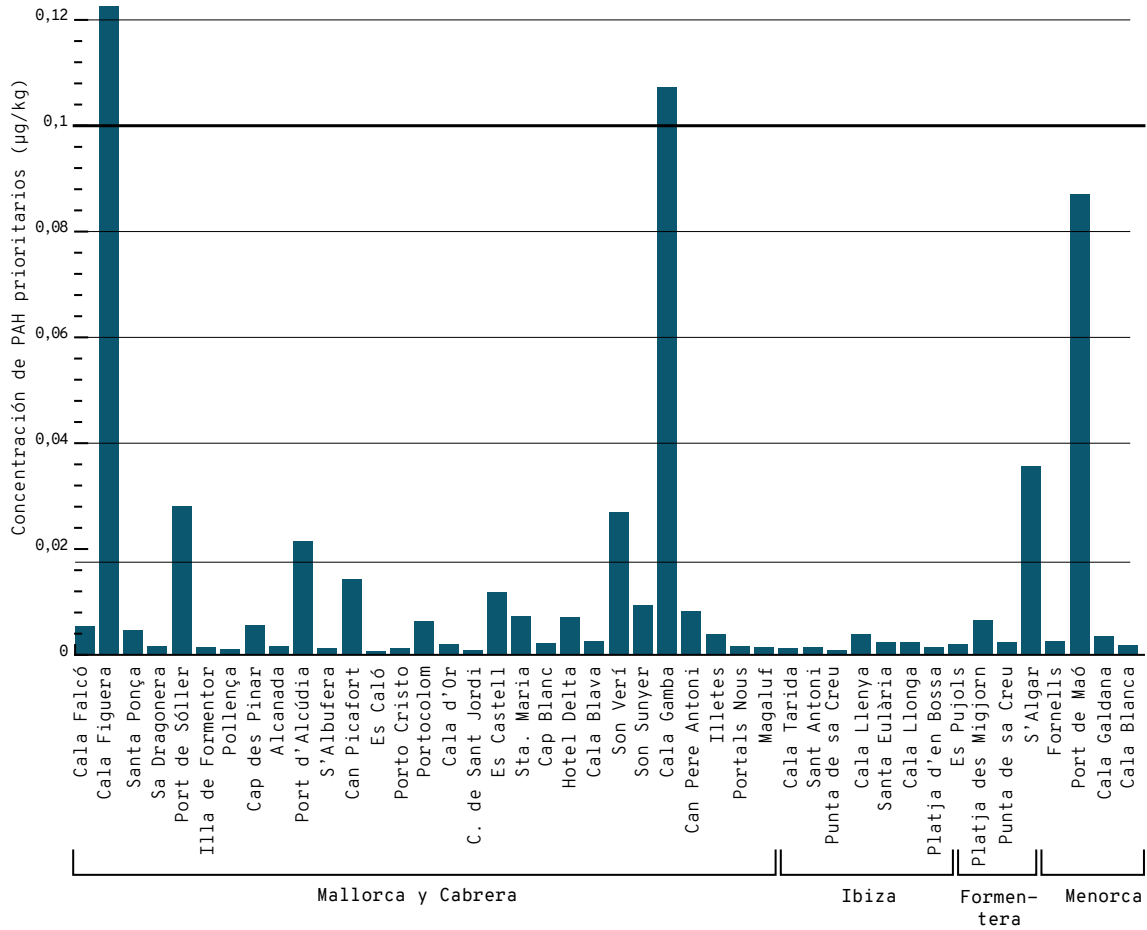


Figura 11. Suma de las concentraciones de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (antraceno, fluoanteno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno y benzo(k)fluoranteno) en sedimentos. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

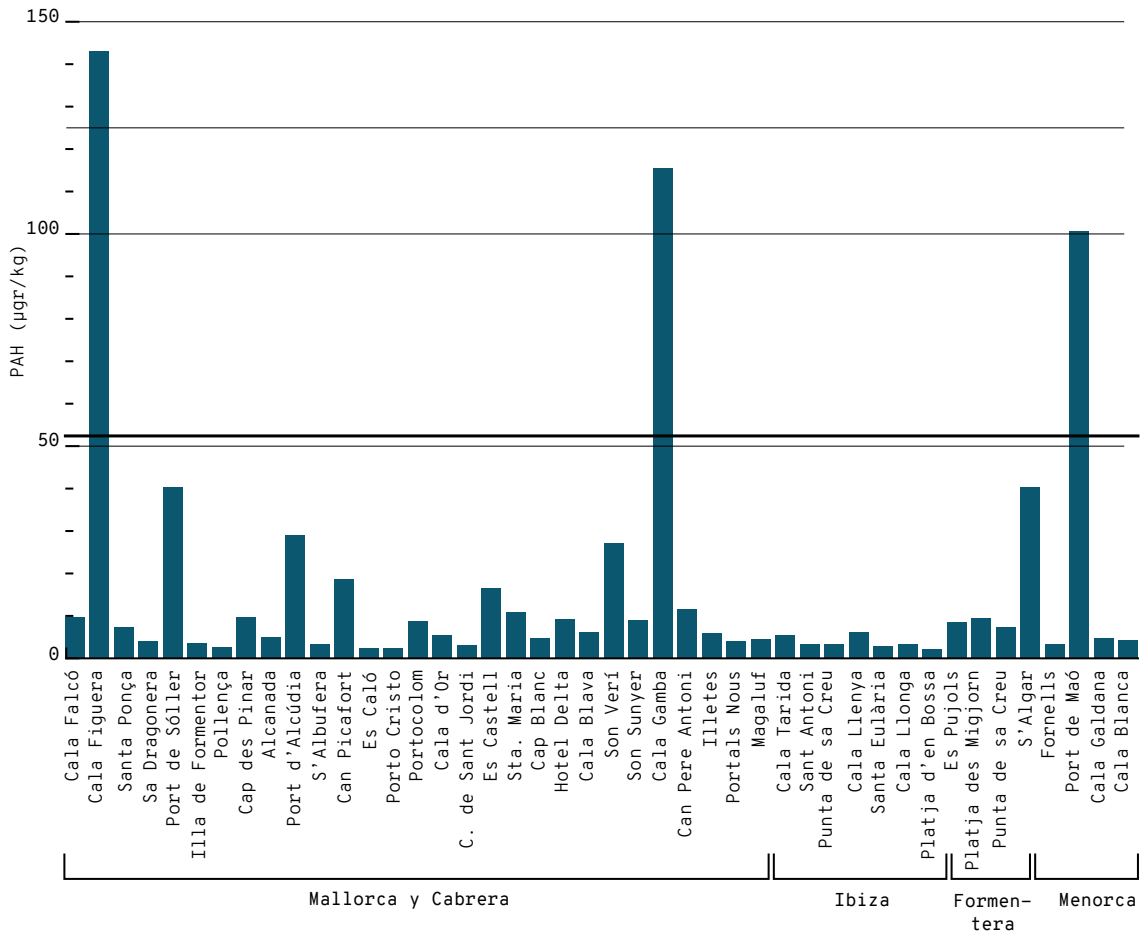


Figura 12. Suma de las concentraciones de todos los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) medidos en sedimentos. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

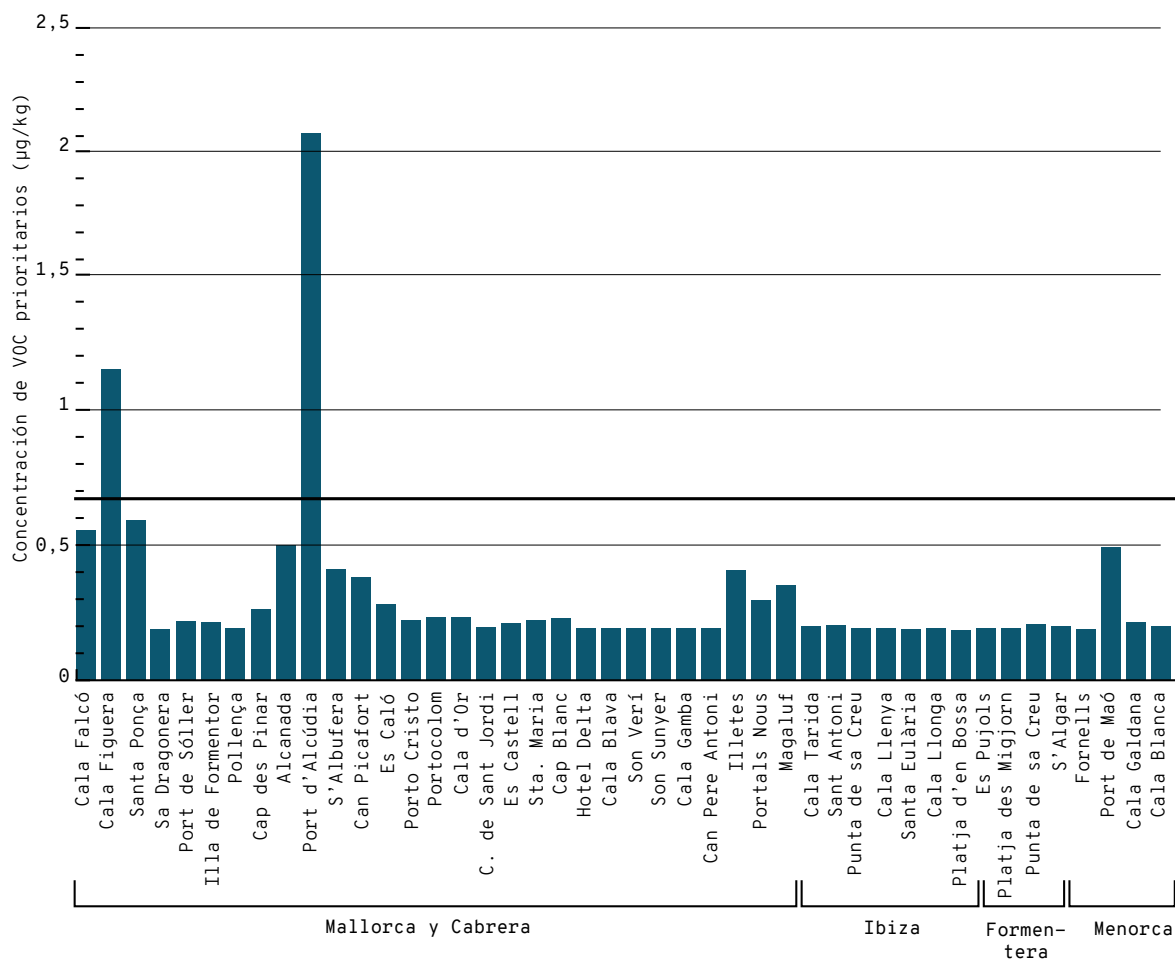


Figura 13. Suma de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (benceno, 1,2-dicloroetano, naftaleno, 1,2,4-triclorobenceno y cloroformo) en sedimentos. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

concentraciones superiores al valor de corte, que ha sido de 20,13 µg/kg: Cala Figuera, con una concentración de 62,18 µg/kg, seguida de Cala Gamba, donde se detectaron 54,37 µg/kg, ambas en Mallorca; y del puerto de Maó, en Menorca, donde se encontraron 44,15 µg/kg (Figura 11).

El lugar donde se midió mayor contaminación por hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) en sedimentos fue Cala Figuera, con una concentración de 143,15 µg/kg, seguido de Cala Gamba, ambas en Mallorca, donde se detectaron 115,61 µg/kg; y del puerto de Maó, en Menorca, donde se encontraron 100,78 µg/kg. Estos tres lugares de muestreo superaron el valor de corte establecido en 46,67 µg/kg (Figura 12).

64. Concentración de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en sedimentos

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC en sus siglas en inglés) son compuestos orgánicos que presentan una alta presión de vapor a temperatura ambiente. Los VOC son numerosos, variados y omnipresentes. Incluyen compuestos químicos naturales y también originados por actividades humanas. Algunos VOC son peligrosos para la salud humana o causan daños

al medio ambiente. Puesto que las concentraciones suelen ser bajas y los síntomas se desarrollan lentamente, es difícil investigar los VOC y sus efectos.

METODOLOGÍA

Se midieron los siguientes compuestos orgánicos volátiles en sedimentos: cloroformo, 1,2-dicloroetano, benceno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, tolueno, tetracloroetileno, clorobenceno, etilbenceno, p-xileno y m-xileno, o-xileno; 1,3-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,3,5-triclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno y naftaleno utilizando las siguientes técnicas: las muestras se analizaron directamente en contacto con agua marina mediante un automuestreador agua-sólido acoplado a un cromatógrafo de gases con detector de masas.

RESULTADOS

Cinco de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) analizados están incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas: benceno, 1,2-dicloroetano, naftaleno, 1,2,4-triclorobenceno y cloroformo. El valor de corte para

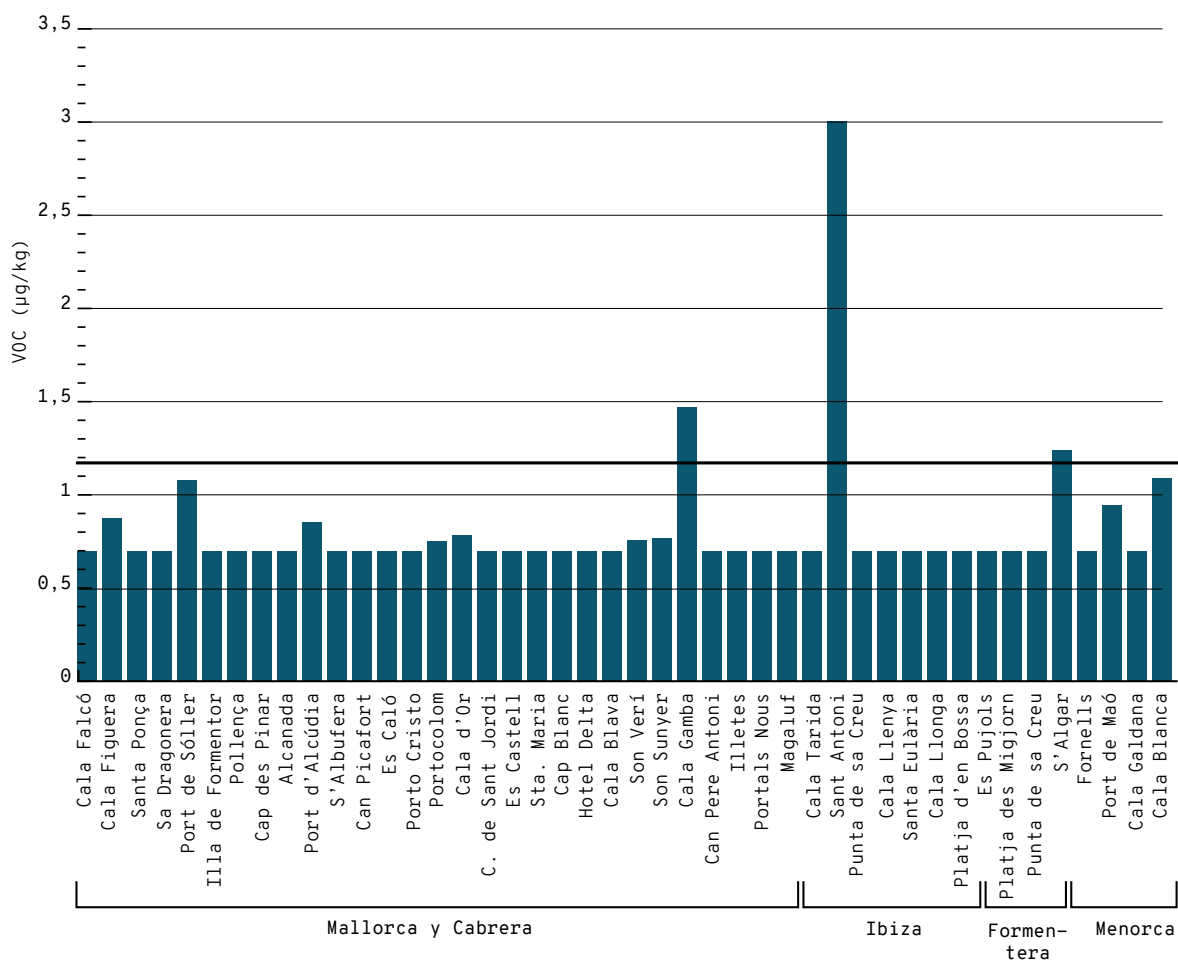


Figura 14. Suma de las concentraciones de todos los compuestos orgánicos volátiles (VOC) medidos en sedimentos. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

la suma de estos compuestos ha sido de 0,66 µg/kg. Dos de los lugares de muestreo tuvieron concentraciones de estos VOC superiores al valor de corte: el puerto de Alcúdia, con una concentración de 2,10 µg/kg, y Cala Figuera, donde se midieron 1,19 µg/kg de VOC incluidos en la lista de sustancias prioritarias (Figura 13).

La suma de todos los VOC medidos durante el estudio tuvo un valor de corte de 3,34 µg/kg. Los lugares de muestreo que presentaron contaminación por VOC con valores superiores al valor de corte fueron los mismos que ya la presentaron para la suma de los VOC incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas: Cala Figuera, con una concentración total de 10,94 µg/kg, y el puerto de Alcúdia, con 9,27 µg/kg (Figura 14).

65. Concentración de pesticidas organoclorados en sedimentos

Los pesticidas organoclorados son unos plaguicidas que fueron ampliamente empleados en la agricultura (como, por ejemplo, el DDT). Pertenecen a una familia de compuestos orgánicos que contienen como mínimo un átomo de cloro. Normalmente son más densos que el agua, razón por la cual se acumulan en los sedimentos.

Su uso ha sido drásticamente eliminado en la Unión Europea a causa de su elevada persistencia en el medio ambiente y por el hecho de ser bioacumulables en la grasa de los animales.

METODOLOGÍA

Se midieron los siguientes pesticidas organoclorados: hexaclorobutadieno, hexaclorobenceno, lindano, alacloro, aldrín, isodrin, 2,4-DDE, 4,4-DDE, dieldrina, 2,4-DDD, 4,4-DDD, 2,4-DDT y 4,4-DDT. Se utilizaron las técnicas siguientes: las muestras se liofilizaron durante 48 horas. Se realizó una extracción sólido-líquido mediante Soxhlet con una mezcla de acetona y hexano (1:1) durante 48 horas. Se purificó la muestra con Florisil® PR y cobre pirogénico. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) acoplada a un detector de tipo ECD. Posteriormente se confirmaron los compuestos por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS).

RESULTADOS

Tres de los pesticidas organoclorados evaluados en este estudio están incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas: alacloro, hexaclorobenceno y hexaclorobutadieno. El valor de corte para estas sustancias prioritarias fue

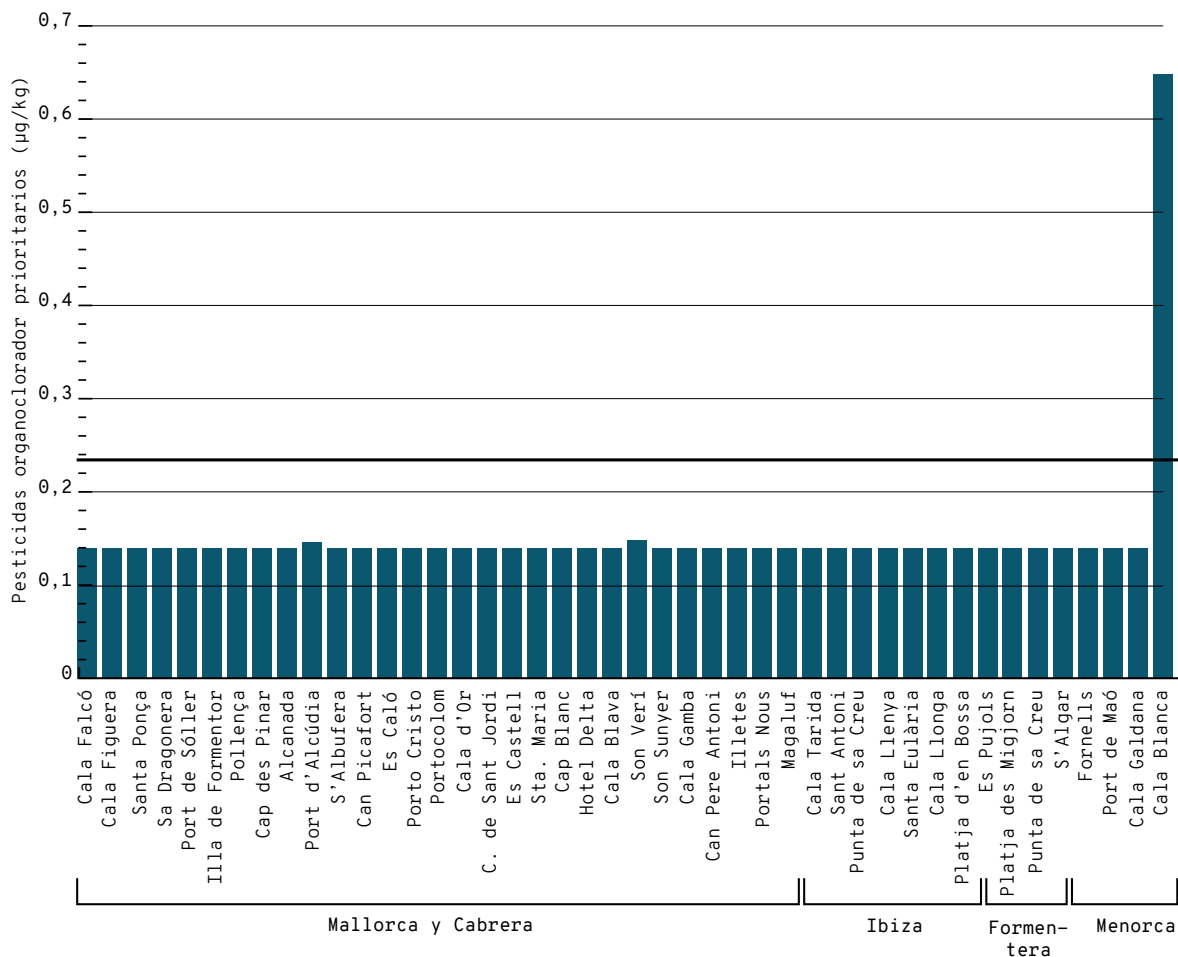


Figura 15. Suma de las concentraciones de pesticidas organoclorados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (alacloro, hexaclorobenceno y hexaclorobutadieno) en sedimentos. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

de 0,24 µg/kg. Una única localización ha superado este valor de corte: Cala Blanca, en Menorca, donde se midió una concentración de 0,70 µg/kg (Figura 15).

Si se consideran todos los compuestos de pesticidas organoclorados medidos en el estudio, el valor de corte es de 1,17 µg/kg. La concentración más elevada de pesticidas organoclorados se midió en Sant Antoni (Ibiza), donde se estimó una concentración de 2,96 µg/kg, seguido de Cala Blanca (Menorca), con 1,59 µg/kg; de Cala Gamba (Mallorca), con 1,42 µg/kg y, finalmente, de S'Algar (Menorca), con 1,19 µg/kg (Figura 16). Estos cuatro puntos de muestreo superaron el valor de corte y se pueden considerar contaminados por pesticidas organoclorados.

CONCLUSIONES

→ Los metales pesados tienden a acumularse en los sedimentos marinos y se pueden bioacumular y amplificar en la cadena trófica. Así, los predadores reciben dosis mayores, que pueden ser perjudiciales para la salud humana.

→ Hay cuatro metales pesados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas: cadmio (Cd), níquel (Ni), plomo (Pb) y mercurio (Hg), por sus posibles efectos negativos sobre los organismos marinos y la salud humana.

→ Tanto los metales pesados como otros contaminantes orgánicos se encuentran de forma natural en el medio ambiente y se precisan valores de línea de base para poder determinar si su concentración es natural o debida a actividades humanas. No disponemos de estas líneas de base en las Baleares, por lo que deben emplearse valores de corte basados en las concentraciones medidas. Aquí usamos la suma de la media más la desviación estándar como valor de corte.

→ El valor de corte del cadmio en el año 2009 fue de 0,13 mg/kg, mientras que en el año 2005 fue muy superior: alcanzó los 0,21 mg/kg. Las zonas que presentaron mayor contaminación por cadmio en el año 2009 fueron Magaluf, en Mallorca; Cala Tarida, Sant Antoni y la Punta de sa Creu, en Ibiza; y S'Algar, en Menorca. En el año 2005, 11 de los 76 puntos de muestreo mostraron contaminación por cadmio: 4 en Mallorca, 5 en Menorca (2 dentro de la bahía de Fornells y 3 dentro del puerto de Maó) y 2 en Ibiza (en Cala de Sant Vicenç y en Ses Roquetes).

→ El valor de corte del níquel en los lugares de estudio fue de 10,91 mg/kg. Las zonas con más concentración de níquel fueron los puertos de Sóller y de Alcúdia y la Colònia de Sant Jordi, en Mallorca, y el puerto de Maó, en Menorca.

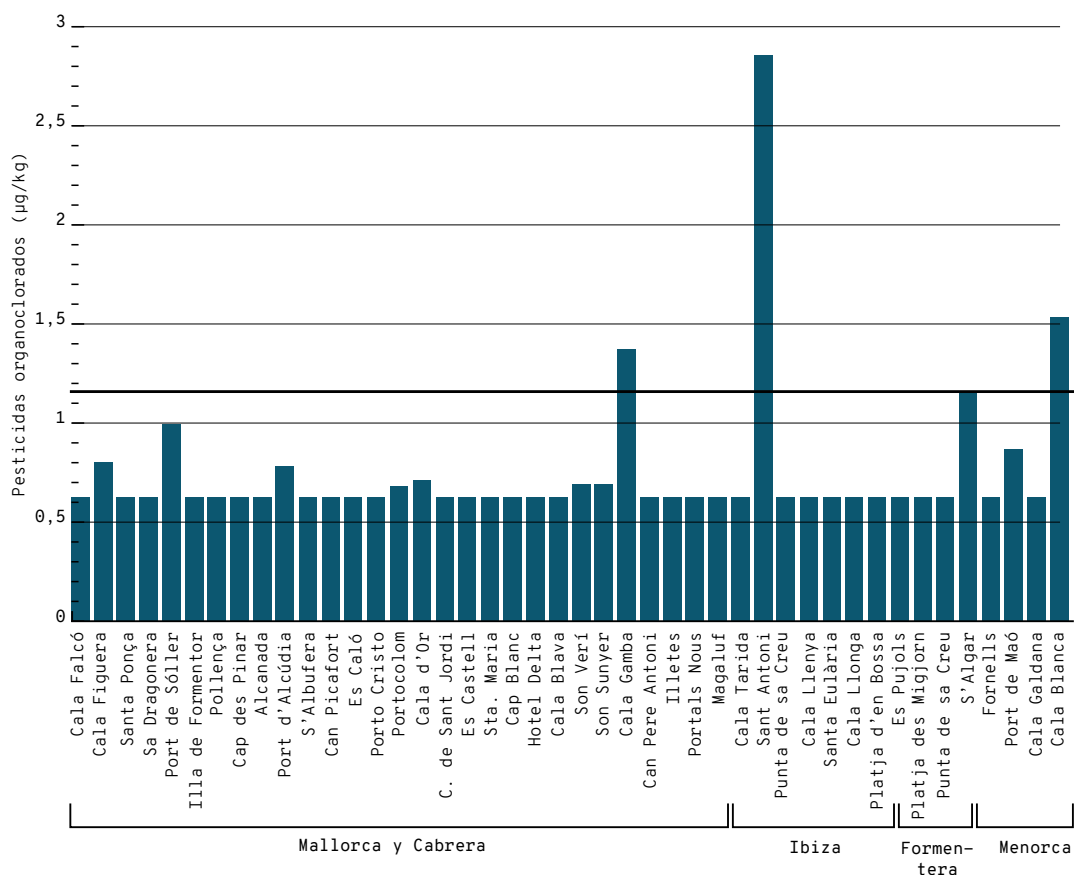


Figura 16. Suma de las concentraciones de todos los pesticidas organoclorados medidos en sedimentos. FUENTE: Albertí y colaboradores.¹

- El plomo es un metal muy tóxico para la salud humana. El valor de corte hallado en los lugares de estudio en el año 2009 fue de 19,45 mg/kg, mientras que en el año 2005 fue de 19,71 mg/kg. Las zonas con más contaminación por plomo en el año 2009 fueron el puerto de Sóller, Es Castell (Cabrera), Santa Eulària y el puerto de Maó. En el año 2005, las zonas más contaminadas por plomo fueron la bahía de Fornells y el puerto de Maó, en Menorca, y Ses Roquetes, en Ibiza.
- El mercurio también tiene efectos nocivos sobre la salud humana. El valor de corte para las muestras analizadas en el año 2009 fue de 0,10 mg/kg, mientras que en el año 2005 fue de 0,08 mg/kg. Donde se encontró más contaminación por mercurio en el año 2009 fue en el puerto de Maó, con valores de 0,43 mg/kg. También se superó el valor de corte en Cala Llenya y en Santa Eulària, en Ibiza. En el año 2005, 5 de los 76 puntos de muestreo mostraron contaminación por mercurio: 2 dentro de la bahía de Fornells y 2 dentro del puerto de Maó, en Menorca, y 1 en Ibiza, en Ses Roquetes.
- La suma de las concentraciones de los cuatro metales pesados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (Cd, Ni, Pb y Hg) ha tenido un valor de corte de 29,53 mg/kg. Los lugares más contaminados, que superan este valor, han sido los puertos de Sóller y de Maó, Santa Eulària y Es Castell (Cabrera).
- La suma de las concentraciones de todos los metales medidos (aluminio [Al], cobre [Cu], cromo [Cr], hierro [Fe], níquel [Ni], zinc [Zn], arsénico [As], cadmio [Cd], plomo [Pb], vanadio [V] y mercurio [Hg]) ha resultado en un valor de corte de 13.087,6 mg/kg. Dos localizaciones han superado este valor de corte: los puertos de Sóller y de Maó, lo que muestra que son las zonas más contaminadas por metales pesados.
- Si solo se tienen en cuenta los resultados provenientes del estudio elaborado en el año 2009, las zonas más contaminadas por metales pesados son los puertos de Sóller y de Maó. Cuando además se consideran los resultados del estudio del año 2005, se ve que la bahía de Fornells y Ses Roquetes también están altamente contaminadas por metales pesados.
- En dos de los lugares de estudio se encontraron concentraciones de PCB mayores que el valor de corte: Sant Antoni (Ibiza) y S'Algar (Menorca).
- Hay tres lugares donde se ha detectado contaminación por hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), tanto por la suma de las concentraciones de los PAH incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas como por la suma de todos los PAH analizados: Cala Figuera, Cala Gamba y el puerto de Maó.
- Dos de los puntos de muestreo mostraron contaminación por compuestos orgánicos volátiles.

- les (VOC): Cala Figuera y el puerto de Alcúdia, ambos en Mallorca.
- Se ha detectado contaminación por pesticidas organoclorados en Sant Antoni (Ibiza), Cala Blanca (Menorca), Cala Gamba (Mallorca) y S'Algar (Menorca) cuando se considera la suma de todos los pesticidas organoclorados medidos en el estudio; y en el puerto de Alcúdia, cuando solo se consideran los compuestos incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
- Los datos de los que se dispone sobre contaminantes en sedimentos en las Islas Baleares provienen de un único estudio realizado en el año 2009 y, en el caso de algunos de los metales, de un estudio adicional del año 2005, y pueden haber variado con el paso del tiempo. Sería recomendable actualizar estos datos con nuevos estudios para evaluar la evolución de las concentraciones de contaminantes en sedimentos.

REFERENCIAS

- ¹ ALBERTÍ, S. *et al.* (2010). «Informe corresponent als contaminants prioritaris a mostres de sediments marins (BMQ1601-11)». Palma: Direcció General de Recursos Hídrics. Agència Balear de l'Aigua i de la Qualitat Ambiental.
- ² FERGUSSON, J. E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Oxford: Pergamon Press.
- ³ WARREN, L. J. (1981). «Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium: A review». *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 2, 401-436.
- ⁴ TRANCHINA, L. *et al.* (2008). «Distribution of Heavy Metals in Marine Sediments of Palermo Gulf (Sicily, Italy)». *Water Air and Soil Pollution*, 191, 245-256. DOI: 10.1007/s11270-008-9621-3.
- ⁵ CLARK, R. B. (2001). *Marine Pollution*. 5a ed. Oxford: Oxford University Press.
- ⁶ TCHOUNWOU, P. B. *et al.* (2012). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Volum 3, Environmental Toxicology*. Berlín: Andreas Luch; Springer Basel AG, 133-164.
- ⁷ BALLESTEROS, E. *et al.* (2007). «Implementació de la Directiva marc de l'aigua a les Illes Balears: avaluació de la qualitat ambiental de les masses d'aigua costaneres utilitzant les macroalgues i els invertebrats bentònics com a bioindicadors (maig 2005 - març 2007)». Palma: Govern de les Illes Balears. Conselleria de Medi Ambient.
- ⁸ RATHOR, G.; CHOPRA, N.; ADHIKAR, T. (2014). «Nickel as a Pollutant and its Management». *International Research Journal of Environment Sciences*, 3, 94-98.
- ⁹ AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR) (1999). «Toxicological profile for Lead. (Draft for Public Comment)». Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ¹⁰ TCHOUNWOU, P. B. *et al.* (2003). «Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health». *Environmental Toxicology*, 18, 149-175. DOI: 10.1002/tox.10116.
- ¹¹ BREIVIK, K. *et al.* (2016). «Tracking the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants Accounting for E-Waste Exports to Developing Regions». *Environmental Science & Technology*, 50, 798-805. DOI: 10.1021/acs.est.5b04226.
- ¹² BREIVIK, K. *et al.* (2002). «Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 1. Global production and consumption». *Science of the Total Environment*, 290, 181-198. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)01075-0.
- ¹³ BREIVIK, K. *et al.* (2007). «Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 3. An update». *Science of the Total Environment*, 377, 296-307. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.02.026.
- ¹⁴ HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. (2009). «Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review». *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.137.

CITAR COM

VAQUER-SUNYER, R.; BARRIENTOS, N.; MARTINO, S.; ALBERTÍ, S.; MARTORELL, G.; PABLO, J.; CIFRE, J.; GONZÁLEZ, J. F.; CABRA, M.; CARDONA, J. M.; GARCÍA, T.; TOUS, E.; VIDAL, M. (2020) «Contaminantes en sedimentos». En: Vaquer-Sunyer, R.; Barrientos, N. (ed.). *Informe Mar Balear 2020* <<https://www.informemarbalear.org/es/presiones/imb-contaminants-sediments-esp.pdf>>.